

# Reducción de demanda química de oxígeno, carbono orgánico total y sólidos totales en vinazas mediante electroflotación/oxidación

## Using electro-flotation/oxidation for reducing chemical oxygen demand, total organic carbon and total solids in vinasses

Javier Dávila Rincón<sup>1</sup>, Fiderman Machuca Martínez<sup>2</sup> y Nilson Marrianga Cabrales<sup>5</sup>

### RESUMEN

La alta demanda química de oxígeno (DQO) de las vinazas provenientes de destilerías de etanol (superior a 130.000 mg/L) obliga a explorar alternativas de tratamiento que permitan su disposición final. Por esto se evaluó el proceso de electroflotación/oxidación de vinaza en función de pH inicial, concentración de soporte electrolítico (NaCl), concentración de peróxido de hidrógeno (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>), densidad de corriente (DC) y distintos electrodos: hierro, aluminio y acero galvanizado. Se evaluó el efecto sobre la reducción de DQO y de carbono orgánico total (TOC), logrando reducir el DQO desde un valor inicial de 214.000 ppm hasta 90.000 ppm, lo que representa una reducción de 58%. Las mayores reducciones se lograron con electrodos de acero galvanizado, pH básico, 20 mA/cm<sup>2</sup> y 60.000 ppm de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

**Palabras clave:** vinaza, electro-flotación, electro-fenton, electro-oxidación, DQO, TOC.

### ABSTRACT

The high chemical oxygen demand (COD) of vinasses from ethanol distilleries (greater than 130,000 mg/L) has led to exploring alternative treatments enabling their final disposition. The electro-flotation/oxidation of vinasses was thus experimentally evaluated regarding initial pH, electrolytic support (NaCl) and hydrogen peroxide concentration (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>), current density (CD) and several electrodes: iron, aluminum and galvanized steel. Its effect on reducing COD and total organic carbon (TOC) was studied, an initial 214,000 ppm COD value being reduced to 90,000 ppm, thereby representing a 58% reduction. The greatest reductions were achieved with galvanized steel electrodes, basic pH, 20 mA/cm<sup>2</sup> and 60,000 ppm H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

**Keywords:** vinasse, electro-flotation, electro-Fenton, electro-oxidation, COD, TOC.

Recibido: mayo 19 de 2008

Aceptado: marzo 2 de 2009

### Introducción

La vinaza es el principal residuo de la producción de etanol, y su alta demanda química de oxígeno (DQO) lo convierte en un efluente altamente contaminante. Adicionalmente, las sales de potasio, calcio y magnesio que contiene causan permanentes y costosos problemas de incrustación en equipos de transferencia de calor. En las destilerías colombianas la vinaza presenta DQO superiores a 130.000 mg/L debido a que esta se concentra por evaporación antes de someterse a tratamiento de compostaje.

Las vinazas han sido tratadas por diversos métodos electroquímicos buscando mitigar sus efectos. Por medio de electrodiálisis los investigadores han alcanzado una reducción en el contenido de sales de 80% (Janusz, *et ál.*, 1988) y logrado la remoción completa de potasio (<1 mg/dm<sup>3</sup>). Combinando electrodiálisis con membranas de intercambio catiónico se ha podido disminuir la concentración de sales hasta en un 98% (Decloux *et ál.*, 2002).

Por medio de electrocoagulación, combinada con carbón activado de nueces de *Areca catechu*, se alcanzaron reducciones en DQO superiores a 80% (Kannan *et ál.*, 2006). Asimismo, mediante una

etapa de coagulación-floculación química convencional y luego una etapa de electrooxidación catalítica con electrodos de Ti/RuPb(40%)O<sub>x</sub> y Ti/PtPd(10%)O<sub>x</sub>, sobre vinaza tratada biológicamente, se obtuvieron reducciones en DQO de 97% (Zayas *et ál.*, 2007). Por medio de electrocoagulación con el uso de un electrolito soporte y la adición gradual de peróxido de hidrógeno (Yusuf Y., 2007) se llegó a una reducción de 90% en TOC.

Sin embargo, hasta ahora las técnicas electroquímicas se han implementado como postratamientos, después del uso de técnicas como coagulación química, separación con membranas o reacción anaeróbica, que reducen significativamente la DQO. Así, la vinaza previamente tratada presenta baja conductividad eléctrica, por lo que el consumo de electricidad se incrementa en el tratamiento electroquímico.

El presente trabajo tuvo por objetivo evaluar el comportamiento del proceso de electroflotación/oxidación de vinazas, sin tratamiento previo, para la reducción de DQO, TOC y sólidos totales en función de variables de proceso como pH inicial, concentración de soporte electrolítico (NaCl), concentración de peróxido de hidrógeno (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>), densidad de corriente (DC) y distintos electrodos: hierro, aluminio y acero galvanizado.

<sup>1</sup> M.Sc., en Ingeniería Química, Universidad del Valle, Colombia, Profesional, Llorreda S.A. davila2344@yahoo.com.

<sup>2</sup> Ph.D., en Ingeniería Química, Universidad Industrial de Santander UIS, Colombia. Profesor, Universidad del Valle, Colombia. fiderman@univalle.com.

<sup>3</sup> M.Sc., en Ingeniería Química, Universidad Industrial de Santander UIS, Colombia. Profesor, Universidad del Valle, Colombia. marrianga@univalle.com.

## Materiales y métodos

Se implementó un arreglo monopolar en los electrodos y se fijó una separación de 1 cm entre estos. La experimentación se llevó a cabo a temperatura ambiente.

Muestreo y caracterización de la vinaza. Las muestras de vinaza se tomaron de la descarga del sistema de concentración de una destilería local. Las características de la vinaza fueron suministradas por el laboratorio de la destilería (Tabla 1). Durante la investigación las muestras permanecieron refrigeradas.

Tabla 1. Características de la vinaza

Variable	Magnitud
DQO, mg/l	214,00
TSS, mg/l	21,625 ± 2,033
pH	4.3
Turbiedad, NTU	590
Conductividad, dS/cm	28
CaO, % p/p	0.58 – 1.18
MgO, % p/p	0.27 – 0.66
K <sub>2</sub> O, % p/p	1.50 – 1.87
Fe, ppm	110 – 170
Mn, ppm	60 – 100
Zn, ppm	7.50 – 45.66

*Equipo de pruebas.* Se utilizó una celda electrolítica de forma cilíndrica para favorecer la agitación y fue construida con acrílico. La celda tiene 8 cm de profundidad y 12 cm de diámetro. Se usaron electrodos de forma laminar con 4 cm de ancho, 10 cm de largo y 1 mm de espesor, y se sumergieron a una profundidad de 4 cm (área mojada = 32 cm<sup>2</sup>/electrodo).

La densidad de corriente se mantuvo constante agregando continuamente vinaza para mantener invariable el nivel en la celda. El equipo tiene una plataforma inclinada sobre la que se sostiene la celda y en la que se recoge la espuma formada. La celda cuenta con un sistema de remoción de espuma controlado por medio de un reóstato.

Los electrodos se conectaron a una fuente de poder GPS-S 3030D marca GW Instek, que permite trabajar hasta un máximo de 3 amperios y 30 voltios. Los electrodos se sostuvieron en la parte superior de la celda con un soporte de madera y se colocaron verticalmente para facilitar el ascenso de las burbujas formadas por la electrólisis.

*Pruebas preliminares con aluminio.* Se centrifugó la vinaza antes de cada ensayo, se determinó el TOC y se registró el comportamiento del pH, la conductividad de la espuma y del clarificado (líquido remanente en la celda después de centrifugado) y la pérdida de peso del ánodo (masa desprendida). También se registró el comportamiento del voltaje y de la temperatura. Después de cada ensayo se determinó el TOC. La evaluación se hizo con un diseño experimental factorial 23 manteniendo constante la densidad de corriente (DC). El pH inicial se ajustó utilizando una solución de NaOH 0.7 M y H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> en los casos básicos y ácidos.

*Pruebas con hierro, aluminio y acero galvanizado.* Se implementó un diseño experimental Taguchi 34 (Irdemez et al., 2006) y se evaluó el efecto de: pH inicial (4.0; 7.0 y 9.0), DC (20; 40 y 60 mA/cm<sup>2</sup>), [NaCl] (0.0; 2.000 y 4.000 ppm), [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>] (20.000; 40.000 y 60.000 ppm). Las medidas de DQO se realizaron para las pruebas que mostraron mayor disminución de TOC.

*Pruebas finales.* Se implementó un diseño experimental 23 con réplicas (Dávila, 2008) en el punto central usando electrodos de acero galvanizado y se evaluó el efecto de: pH inicial, DC, [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>] y

las interacciones. Previo a los ensayos se removió la capa de cinc del ánodo por vía electrolítica.

*Equipo instrumental.* El pH y la conductividad eléctrica de las muestras se determinaron con un medidor de pH (AB15 ACCUMET Basic – Fisher Scientific) y un conductímetro (EIJKELKAMP 18.21 Maser LTDA). El contenido de sólidos totales se determinó secando una parte de cada muestra en un horno a 105 °C. Las medidas de turbidez se obtuvieron con un turbidímetro marca HACH modelo 2100A. Las medidas de TOC se llevaron a cabo con un equipo SHIMADSU TOC5050 realizando diluciones en agua destilada de 1:1.000.

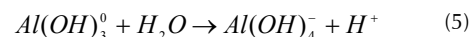
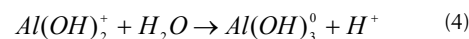
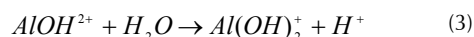
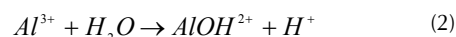
Las medidas de DQO se tomaron en un equipo HACH COD Reactor realizando diluciones en agua destilada de 1:1.000.

## Resultados y análisis

Los ensayos hechos con electrodos de aluminio (Figura 1), sin el empleo de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, evidenciaron que el uso de NaCl como electro-lito soporte no es apropiado por cuanto reduce la capacidad de remoción de sólidos, calculados por la ecuación 1. Lo anterior se atribuye a que cuando hay presencia de iones Ca<sup>+2</sup> y Mg<sup>+2</sup> puede llevar a la precipitación de estos iones formando una capa aislante en la superficie de los electrodos (Guohua 2004). El sodio disuelto en medio básico podría formar NaOH, disminuyendo la formación de complejos de aluminio (floculante), además se evidenció que la conductividad de la vinaza es alta (alrededor de 30 mS/cm), por lo que el consumo de potencia fue bajo 1.3 kW-h/m<sup>3</sup>.

$$\%RST = \frac{\%ST \text{ muestra tratada}}{\%ST \text{ muestra sin tratar}} * 100 \quad (1)$$

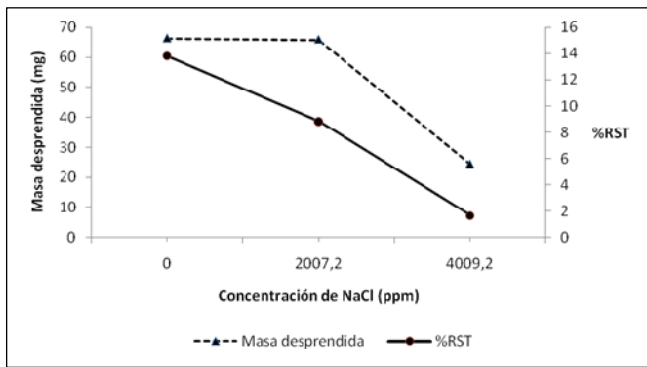
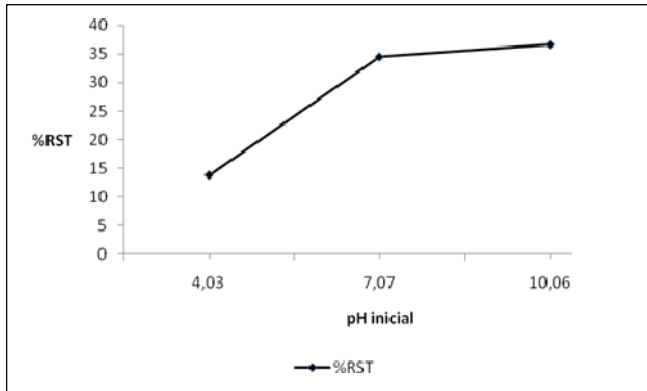
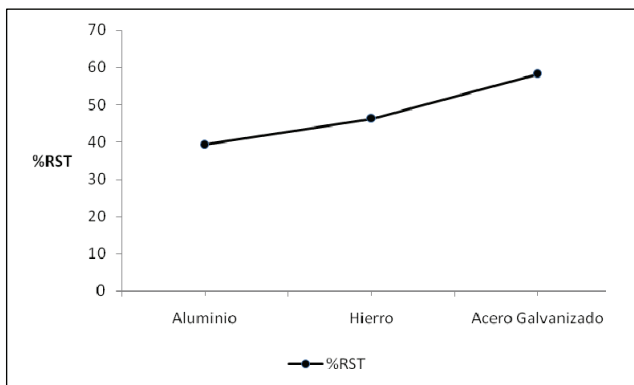
Partiendo de pH básico se alcanzaron remociones más altas que cuando se trabajó con condiciones ácidas (Figura 2). A pH básicos los complejos de hidróxidos de aluminio que se forman presentan cargas positivas que favorecen la desestabilización de los coloides, como se muestra en la ecuaciones 2 a 5 (Barrenechea, 2004).



Para los ensayos con aluminio la remoción de sólidos totales (RST), calculados mediante la ecuación 5, alcanzó un máximo de 36,6% con 20 mA/cm<sup>2</sup>, pH de 10, sin el uso de NaCl y sin H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. En estas pruebas sólo ocurrió electroflotación.

Al ensayar distintos materiales para los electrodos, suprimiendo NaCl y adicionando H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, el acero galvanizado presentó el mejor desempeño (Figura 3). Este comportamiento puede atribuirse a que los cationes de hierro catalizan el peróxido de hidrógeno para llevar a cabo reacciones tipo Fenton, que contribuyen con la degradación de la materia orgánica (Liu et al., 2007).

La mayor RST se obtuvo con electrodos de acero galvanizado, pH inicial 10.5 y concentración de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> = 60.000 ppm. Además, las mejores remociones (Figura 4) se consiguieron cuando se usó H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> para promover reacciones Fenton utilizando bajas densidades de corriente.

Figura 1. Efecto del contenido de sal (pH = 4.0 y DC = 20 mA/cm<sup>2</sup>)Figura 2. Efecto del pH inicial de la vinaza (20 mA/cm<sup>2</sup> sin NaCl)Figura 3. Desempeño del material de los electrodos (20 mA/cm<sup>2</sup>; 60.000 ppm H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> y pH = 10.5). %ST: porcentaje de sólidos totales, %RST: porcentaje de remoción de sólidos totales

La masa desprendida del ánodo fue proporcional a la corriente suministrada (Figura 5); sin embargo, las mayores RST se lograron cuando se desprendió menos masa. Esto se podría atribuir a que, con altas densidades de corriente, aumenta el tamaño de las burbujas producidas en los electrodos, lo que genera una alteración en el proceso de remoción de sólidos por flotación (Chen, 2004).

Finalmente, durante el tratamiento el pH del clarificado disminuyó notoriamente (Figura 6), debido a que en las reacciones con electrodos de aluminio se forman iones H<sup>+</sup>, lo que produce una disminución del pH del clarificado (Holt *et al.*, 1999). Al igual que en condiciones ácidas usando electrodos de hierro, se favorece la formación de estos iones (Ramesh *et al.*, 2007).

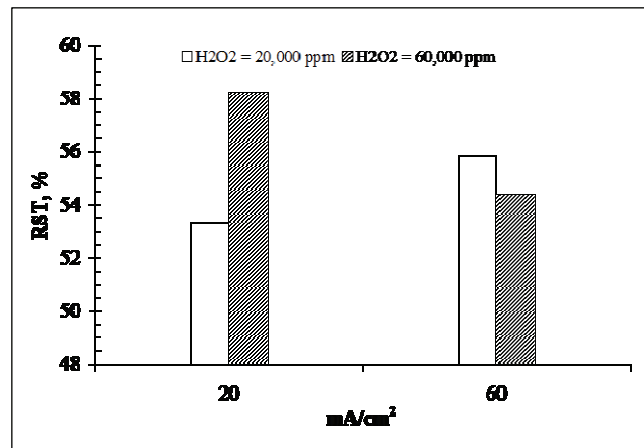
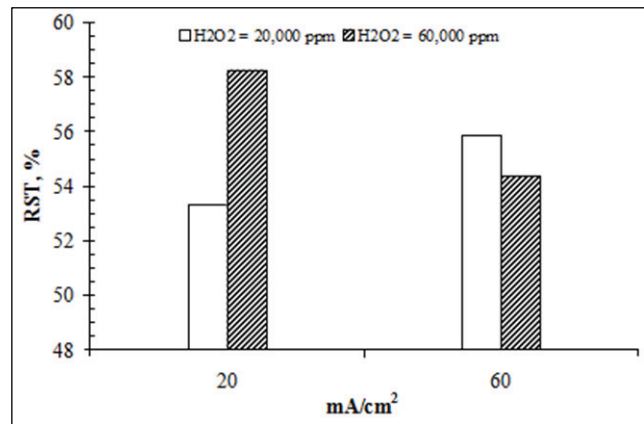
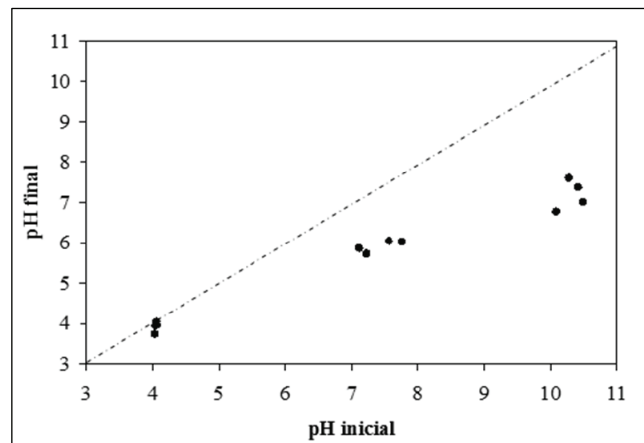
Figura 4. Efecto de la adición de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> sobre RST (acero galvanizado)Figura 5. Efecto de la adición de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> sobre la disolución del ánodo (acero galvanizado)

Figura 6. Comportamiento del pH del clarificado (acero galvanizado)

## Conclusiones

El proceso de electroflotación/oxidación para el tratamiento de vinazas fue evaluado para diversos tipos de electrodos; el material utilizado influye en la eficiencia del proceso puesto que implica el desarrollo de diferentes procesos como flotación, coagulación y oxidación.

La adición de un electrolito (NaCl) en el proceso de electroflotación/oxidación no es determinante puesto que la conductividad de las vinazas es suficiente para el tratamiento.

Para el tratamiento de la vinaza se encontró que el pH básico fue el de mejor desempeño durante el proceso de electroflotación.

La adición de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> produce reacciones tipo Fenton que contribuyen al aumento de la degradación de la materia orgánica.

Para las condiciones estudiadas, el proceso de electroflotación/oxidación exhibe mejor desempeño cuando se adiciona H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, se utilizan electrodos de acero galvanizado, baja densidad de corriente (20–40 mA/cm<sup>2</sup>), y se opera con condiciones básicas.

El tratamiento de vinaza por medio de electroflotación/oxidación puede convertirse en una alternativa viable por cuanto requiere poco tiempo de tratamiento y el consumo energético es relativamente bajo.

## Agradecimientos

Los autores expresan su agradecimiento al Ingenio Providencia S.A. por su colaboración, a la Escuela de Ingeniería Química y al Proyecto Univalle-Colciencias No. RC-239, "Diseño e implementación de un sistema de gestión del conocimiento y la innovación en la relación universidad-empresa-Estado en el suroccidente colombiano. Aplicación al desarrollo y transferencia de tecnologías para la producción de biocombustibles líquidos", por el apoyo económico.

## Bibliografía

- Barrenechea Martel Ada., Coagulación., Química on line: [www.bvsde.ops-oms.org/bvsatr/fulltext/tratamiento/manuall/tomol/cuatro.](http://www.bvsde.ops-oms.org/bvsatr/fulltext/tratamiento/manuall/tomol/cuatro.), Peru, 2004, pp. 152-224.
- Chen, G., Electrochemical technologies in wastewater treatment., *Separation and Purification Technology*, 38, 2004, pp. 11-41.
- Dávila, J. A., Tratamiento de vinazas de destilería por electrocoagulación/flotación/oxidación., Tesis de Maestría en Ingeniería Química, Universidad del Valle, 2008.
- Decloux, M., Bories, A., Lewandowski, R., Fargues, C., Mersad, A., Lameloisea, M. L., Bonnet, F., Dherbecourt, B., Nieto, L., Interest of electrodialysis to reduce potassium level in vinasses., *Preliminary experiments, Desalination* 146, 2002, pp. 393 – 398.
- Holt, P., Geoffrey, B., Mitchell, C., Electrocoagulation as a wastewater treatment., *The Third Annual Australian Environmental Engineering Research Event*, 23-26 November Castlemaine, Victoria, 1999, pp. 2 y 6.
- Irdemez, S., Yildiz, S. Y., Tosunoglu, V., Optimization of phosphate removal from wastewater by electrocoagulation with aluminum plate electrodes., *Separation and purification Technology*, 52, 2006, pp. 394 – 401.
- Janusz, A., Milewski, P., Lewicki, P., Demineralisation of vinasse by electrodialysis., *Journal of Food Engineering*, 7, 1988, pp. 177 – 196.
- Kannan, N., Karthikeyan, G., Tamilselvan, N., Comparison of treatment potential of electrocoagulation of distillery effluent with and without activated areca catechu nut carbon., *Journal of Hazardous Materials*, Vol. 137, No. 3, 2006, pp. 1803 – 1809.
- Liu, H., Wang, Ch., Li, X., Xuan, X. O., Jiang, Ch., Cui, H. N., A novel Electro-Fenton process for water treatment: Reaction controlled pH adjustment and performance assessment., *Environ. Sci. Technol.*, 41, 2007, pp. 2937-2942.
- Ramesh, R., Babu, N. S., Bhadrinarayana, K. M., Begum, M. E., Anantharaman, N., Treatment of tannery wastewater by electrocoagulation., *Journal of the University of Chemical Technology and Metallurgy*, 42, 2, 2007, pp. 201-206.
- Yusuf, Y., EC and EF processes for the treatment of alcohol distillery wastewater., *Separation and purification technology*, 53, 2007, pp. 135 – 140.
- Zayas, T., Romero, V., Salgado L., Meraz, M., Morales, U., Applicability of coagulation/flocculation and electrochemical processes to the purification of biologically treated vinasse effluent., *Separation and Purification Technology*, 57, 2007, pp. 268–274.